

WO 9629360

1 / 1 WPAT - ©Derwent

- AN** - 1996-443146 [44]
XA - C1996-139496
TI - Sulphonated aromatic polyether-ketone used for membrane prodn., etc. - obtd. by dissolving the corresp. polyether-ketone in conc. sulphuric acid and reacting with a sulphonating agent e.g. oleum
DC - A26 A85 L03 X16
AW - ELECTROLYTE FUEL CELL
PA - (FARH) HOECHST AG
IN - CLAUSS J; DECKERS G; SCHNELLER A; WITTELER H
NP - 7
NC - 21
PN - **WO9629360** A1 19960926 DW1996-44 C08G-065/48 Ger 34p *
AP: 1996WO-EP01177 19960319
DSNW: CA JP KR US
DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE19510026 A1 19960926 DW1996-44 C08G-065/48 12p
AP: 1995DE-1010026 19950320

DE19545642 A1 19970612 DW1997-29 C08G-065/48
AP: 1995DE-1045642 19951207

DE19548423 A1 19970626 DW1997-31 C08G-065/48 12p
AP: 1995DE-1048423 19951222

DE19610303 A1 19970925 DW1997-44 C08G-065/48 13p
AP: 1996DE-1010303 19960318

EP-815160 A1 19980107 DW1998-06 C08G-065/48 Ger
FD: Based on WO9629360
AP: 1996EP-0908072 19960319; 1996WO-EP01177 19960319
DSR: DE ES FR GB IT SE

JP11502249 W 19990223 DW1999-18 C08G-065/48 26p
FD: Based on WO9629360
AP: 1996JP-0528077 19960319; 1996WO-EP01177 19960319
PR - 1996DE-1010303 19960318; 1995DE-1010026 19950320; 1995DE-1045642 19951207; 1995DE-1048423 19951222

- CT** - EP--41780; EP-575807; EP---8895; JP63291920
1.Jnl.Ref
- IC** - C08G-065/48 B01D-067/00 B01D-071/52 C08G-061/12 C08G-065/40 C08G-067/00 C08J-003/09 C08L-071/00 C08L-071/10 C09D-165/00 C09D-171/10 C25B-013/08 H01B-001/12 H01M-008/02 H01M-008/22 H01M-010/40
- AB** - WO9629360 A
Sulphonated aromatic polyether-ketones (PEK) contg. units of formula $-\text{[Ar-O]p-Ar'-[(CO-Ar')x-O-Ar]m-[CO-Ar']y-[O-Ar]n-CO}-$ (II) are claimed, in which 1-100% of the -O-phenylene-CO- units are substd. with a SO₃M gp., sulphonated and unsulphonated -O-phenylene-CO- gps., and sulphonated and unsulphonated -O-phenylene-O- gps. in any sequence. In (II), Ar = p- and/or m-phenylene (p- and/or m-Phe); Ar' = phenylene, naphthylene, biphenylene, anthrylene or other arylene; M = H, NR₄⁺ (R = H or 1-4C alkyl) or a metal, pref. an alkali(ne earth) metal or sub-Gp. 8 metal; x, n and m = 0 or 1; y = 0, 1, 2 or 3; and p = 1, 2, 3 or 4.
Also claimed are: (i) a process for the prodn. of (II); (ii) a polymeric electrolyte soln. contg. (II); and (iii) a film with a thickness of 5 μm to 1 mm contg. (II).
USE Solns. (ii) are used for the prodn. of asymmetric membranes and compact films to give intimate contact between two polymer electrolyte surfaces and for producing a porous or rough surface after contacting the soln. with a pptn. agent (claimed). Polymers (II) are used for the prodn. of polymeric electrolyte solns. and/or polymer films, and in electrochemical cells, esp. fuel cells or electrolysis cells (claimed).
ADVANTAGE Enables the controllable prodn. of new sulphonated PEK polymers by sulphonation of PEK under mild conditions including the sulphonation of -O-phenylene-CO- units (-O-Phe-CO- units). Polymers with more than a certain deg. of sulphonation are soluble. (Dwg.0/0)
- MC** - CPI: A05-J10 A10-E12A A12-E06B A12-E09 A12-S06 A12-W11A L03-E01C L03-E04
EPI: X16-C X16-J02 X16-J08
- UP** - 1996-44
- UE** - 1996-44; 1997-29; 1997-31; 1997-44; 1998-06; 1999-18

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 65/48, H01M 10/40	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29360 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01177 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1996 (19.03.96) (30) Prioritätsdaten: 195 10 026.3 20. März 1995 (20.03.95) DE 195 45 642.4 7. December 1995 (07.12.95) DE 195 48 423.1 22. December 1995 (22.12.95) DE 196 10 303.7 18. März 1996 (18.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). DECK- ERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Berliner Strasse 37, D-64409 Messel (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt am Main (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: SULPHONATED POLYETHER KETONES, METHOD OF PRODUCING THEM AND THE USE THEREOF TO PRODUCE MEMBRANES (54) Bezeichnung: SULFONIERTE POLYETHERKETONE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANEN (57) Abstract <p>The invention concerns a sulphonated aromatic polyether ketone containing units of general formula (II): $[\text{Ar-O}]_p\text{-Ar}-[\text{CO-Ar}'-]_x\text{-O-Ar}_m\text{-}[\text{CO-Ar}'-]_y\text{-}[\text{O-Ar}]_n\text{-CO-}$, in which between 1 and 100 % of the O-phenylene-CO-units are substituted with an SO_3M group and the sulphonated and unsulphonated O-phenylene-CO-units and the sulphonated and unsulphonated O-phenylene-O units can be in any sequence; and in which Ar, Ar', M, x, n, m, y and p have the following meanings: Ar stands for a phenylene ring with p- and/or m-bonds; Ar' stands for a phenylene, naphthylene, biphenylene-, anthrylene- or other divalent aromatic unit; x, n and m are all, independently of one another, 0 or 1; y is 0, 1, 2 or 3; p is 1, 2, 3 or 4; M stands for one or more elements selected with due consideration to ionic valencies from the following group: H, NR_4, in which R stands for H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, or a metal, preferably an alkali or alkaline earth metal or a metal of sub-group 8.</p> (57) Zusammenfassung <p>Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel (II) $[\text{Ar-O}]_p\text{-Ar}-[\text{CO-Ar}'-]_x\text{-O-Ar}_m\text{-}[\text{CO-Ar}'-]_y\text{-}[\text{O-Ar}]_n\text{-CO-}$, bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M-Gruppe substituiert sind und hierbei sulfonierte und unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten sowie sulfonierte und unsulfonierte O-Phenylen-O-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen können, und wobei Ar, Ar', M, x, n, m, y und p folgende Bedeutung haben: Ar steht für einen Phenylenring mit p- und/oder m-Bindungen, Ar' steht für eine Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit, x, n und m sind unabhängig voneinander 0 oder 1, y ist 0, 1, 2 oder 3, p ist 1, 2, 3 oder 4; M steht, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR_4, mit $\text{R}=\text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$-, oder ein Metall, bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

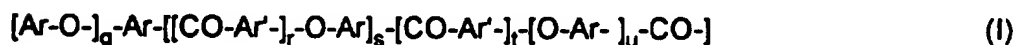
SULFONIERTE POLYETHERKETONE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANEN

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymerelektrolyte, die aus einem sulfonierten aromatischen Polyetherketon bestehen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendung dieser Polymerelektrolyte sowie Lösungen dieser Polymerelektrolyte und Verwendung derselben.

Sulfonierte Polyetherketone stellen Kationen-Ionenaustauscher dar. Sie sind nützlich als Membranmaterialien, z.B. zur Ultrafiltration, zur Entsalzung und zur Entfernung von Mikroorganismen, da sie in vielen Fällen auch in Gegenwart von Wasser mechanisch beständig sind. Sulfonierte Polyetherketone sind protonen- und kationenleitende Materialien, die nützlich sind zur Elektrodialyse oder als Bestandteil von elektrochemischen Zellen.

Ausgangsmaterialien sind aromatische Polyetherketone wie in der allgemeinen Formel (I) angegeben,



wobei

Ar einen Phenylenring mit p- und/oder m-Bindungen,

Ar' eine Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,

r, u und s unabhängig voneinander 0 oder 1,

t 0,1,2 od r 3,

q 1,2,3 oder 4

bedeuten. Das Polymere mit $q=1$, $r=0$, $s=1$, $t=0$, $u=0$ ist unter der Bezeichnung Victrex® im Handel verfügbar. Ebenso wird das Polymere mit $q=1$, $r=0$, $s=0$, $t=0$ und $u=0$ von der Firma Victrex hergestellt. Ferner ist das Polymere mit $q=1$, $r=0$, $s=0$, $t=2$, $u=1$ und Ar 1,4-Phenylen unter der Bezeichnung Ultrapek® im Handel verfügbar.

Polyetherketone sind leicht zugänglich. Sie lassen sich prinzipiell durch eine elektrophile Polykondensation nach Friedel-Crafts aufbauen, wobei ein entsprechendes aromatisches Bissäuredihalogenid mit einem aromatischen Ether umgesetzt wird. Diese Möglichkeit ist z.B. in US-3 065 205, GB-971 227, US-3 441 538, GB-1 387 303, WO 84-03 891 und in dem Aufsatz von Iwakura, Y., Uno, K. und Tahiguchi, T.J., Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968), dargestellt. Daneben kann man die Etherketone durch nucleophile aromatische Substitution gewinnen. Hierzu wird ein entsprechendes aromatisches Bisdial mit einem aromatischen Bishalogenketon umgesetzt, wie es z.B. in: R.A. Clendinning, A.G. Farnham, W.F. Hall, R.N. Johnson and C.N. Merriam, J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967), GB-1 177 183, GB-1 141 421, EP-0 001 879, US 4 108 837, US 4 175 175, T.E. Attwood, A.B. Newton, J.B. Rose, Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freemann, L.R.J. Hoy, J.B. Rose, P.A. Staniland, Polymer, 22, 1096, (1981) beschrieben wird.

Die Herstellung von sulfonierten Polyetherketonen aus einigen dieser Polyetherketone wird beschrieben in EP-A-008 895, EP-A-041 780 und EP-A-575 807.

Gemäß EP-A- 008 895 wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 98 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und die Sulfonierung laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine sehr viskose Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird entweder sich selbst überlassen oder bei gleicher Temperatur mit Schwefelsäure gleicher Konzentration verdünnt. Die Reaktion verläuft sehr langsam. Nach 10 Wochen waren erst ca. 90 % der sulfonierbaren Phenyl-Einheiten

sulfoniert. In den eingesetzten Polyetherketonen b trug das Zahlenverhältnis von Eth rbrücken zu CO-Brück n etwa 2:1. Gemäß EP-A-008 895 werd n unter di sen Bedingungen nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert.

Nach dem Verfahren gemäß EP-A- 041 780 werden bei erhöhter Temperatur aromatische Polyetherketone, die Copolymere darstellen, sulfoniert. Nur ein Teil der Monomereinheiten (A) ist der Sulfonierung zugänglich, während andere Monomereinheiten (B) nicht sulfoniert werden. Durch das Verhältnis A/B läßt sich so der Sulfonierungsgrad steuern. Jedoch bleiben auch hier die Reaktionsbedingungen während des Löseprozesses und danach unverändert. Entsprechende Homopolymere (A) würden unter den angegebenen Bedingungen zu hoch sulfoniert sein und damit zu wasserlöslichen Verbindungen führen. Da hier die Sulfonierung bereits während des Auflöseprozesses des Polymeren stattfindet, ist es schwierig, den Sulfonierungsgrad zu kontrollieren und niedrig sulfonierte Produkte zu erhalten. Bei dem Verfahren gemäß EP-A-041 780 werden unter diesen Bedingungen ebenfalls nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert.

Bei dem in EP-A-575 807 offenbarten Verfahren wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und eine teilweise Sulfonierung des Polymers laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine viskose Lösung erhalten wird. Die Lösung wird mit einem sulfonierenden Agens versetzt bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 99,9 Gew.-% beträgt. Die Lösung verbleibt bis der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist und wird dann aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen werden nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert, während O-Phenylen-CO-Einheiten nicht angegriffen werden. Dies wird auch von Daoust et al. (Polymer, Vol. 35 (25), 5491-5497 (1994)) bestätigt, wobei der Sulfonierungsprozeß beschränkt ist auf eine Sulfonsäuregruppe pro Wiederholungseinheit und auf eine der vier äquivalenten Positionen des von zwei Ethereinheiten umgebenen Phenylenrings. Die anderen beiden Phenylenringe werden

nach Daoust von der benachbarten Ketoneinheit so stark deaktiviert, daß hier keine Sulfonierung stattfindet.

Bei der Sulfonierung von Polyetherketonen unter Verwendung von Chlorsulfonsäure oder einem SO₃/Triethylphosphat-Komplex wird ein hoher Grad an Vernetzung sowie Zersetzung der Polymerhauptkette beobachtet (Marvel et al., Journal of Polymer Science, Polymer Chem. Edition, vol. 23, 2205-2223, (1985) und Bishop et. al., Macromolecules, vol. 18, 86-93 (1985)).

Bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren werden von den eingesetzten Polyetherketonen nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert, während O-Phenylen-CO-Einheiten und CO-Phenylen-CO-Einheiten nicht oder nur zu einem verschwindend geringen Anteil sulfoniert werden oder bei Anwendung drastischerer Bedingungen erfolgt Vernetzung oder eine Zerstörung der Polymerhauptkette. Polymere, die keine O-Phenylen-O-Einheiten aufweisen, lassen sich nicht in signifikantem Umfang sulfonieren. Die bei Anwendung härterer Reaktionsbedingungen erhaltenen Produkte sind in den herkömmlichen Lösemitteln unlöslich und können daher über Lösung nicht oder nur sehr schwer weiterverarbeitet werden.

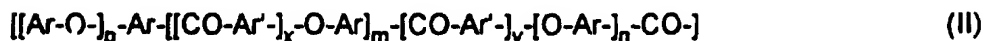
Nach dem Stand der Technik war nicht zu erwarten, daß sich O-Phenylen-CO-Einheiten in einem Polyetherketon sulfonieren lassen. Ebenfalls war nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten, daß sich entsprechend sulfonierte Produkte in herkömmlichen Lösemitteln lösen lassen. Nach dem Stand der Technik galt es als unmöglich, schonend in einem Polyetherketon Phenylenringe zu sulfonieren, die einer Ketogruppe direkt benachbart sind, wenn nicht gleichzeitig Vernetzung oder Abbau der Polymerhauptkette eintritt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein schonendes und kontrollierbares Verfahren zur Sulfonierung von Polyetherketonen der allgemeinen Formel (I) bereitzustellen, wobei sich mit diesem Verfahren neben

O-Phenyl n-O-Einheit n auch O-Phenylen-CO-Einheiten sulfonieren lassen und auf diese Weise neue sulfonierte Polyetherketone zu gewinnen. Weitere Aufgabe ist es, Lösungen dieser Polymere herzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich erfindungsgemäße Polymere gut und kontrollierbar neben den O-Phenylen-O-Einheiten auch an O-Phenylen-CO-Einheiten sulfonieren lassen, wobei die erhaltenen Produkte ab einem gewissen Sulfonierungsgrad sogar löslich sind. Sogar Polymere, die nur O-Phenylen-CO-Einheiten enthalten, sind einer gezielten Sulfonierung zugänglich.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel (II)



bei denen 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M -Gruppe substituiert sind und hierbei sulfonierte und unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten sowie sulfonierte und unsulfonierte O-Phenylen-O-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen können

und wobei Ar, Ar', M, x, n, m, y und p folgende Bedeutung haben:

Ar steht für einen Phenylenring mit p- und/oder m-Bindungen,

Ar' steht für eine Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,

x, n und m sind unabhängig voneinander 0 oder 1,

y ist 0, 1, 2 oder 3,

p ist 1, 2, 3 oder 4 und

M steht, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR_4^+ , mit R= H, C_1 - C_4 -Alkyl-, oder

ein Alkali- oder Erdalkalimetallo- oder in Metall der 8. Nebengruppe, vorzugsweise für H , NR_4^+ , Na , K , Ca , Mg , Fe und Pt .

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser sulfonierten Polyetherketone mit Einheiten der allgemeinen Formel (II), Polymerelektrolytlösungen enthaltend die genannten Polymere sowie die Verwendung derartiger Polymerelektrolytlösungen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können aromatische Polyetherketone mit Einheiten der allgemeinen Formel (I) auch an den O-Phenylen-CO-Einheiten sulfoniert werden.

In Übereinstimmung mit der veröffentlichten Literatur wird gefunden, daß die Sulfonierung bevorzugt an den O-Phenylen-O-Einheiten der Polyetherketone stattfindet. Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens bei höheren Sulfonierungsgraden auch ein signifikanter Anteil der O-Phenylen-CO-Einheiten sulfoniert wird.

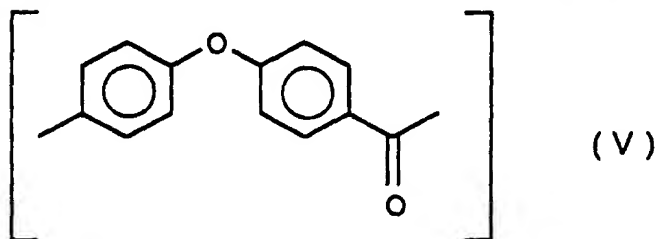
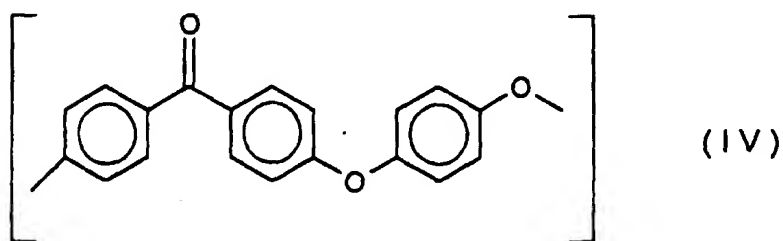
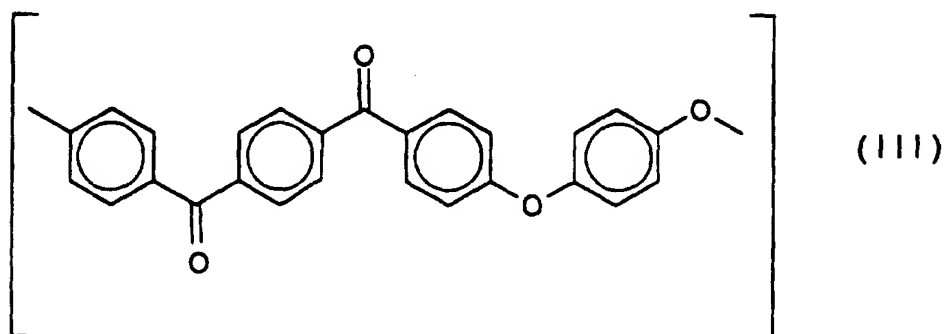
Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das aromatische Polyetherketon in Schwefelsäure von 94 bis 98 Gew.-% löst, man die erhaltene Lösung mit einem sulfonierenden Agens versetzt, bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0,01 bis 15 Gew.-% SO_3 beträgt, man eine geeignete Reaktionstemperatur einstellt und man den Reaktionsansatz aufarbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

Vorzugsweise wird das aromatische Polyetherketon in Schwefelsäure unter schonenden Bedingungen gelöst, d.h. unter Bedingungen, bei denen eine Sulfonierung weitgehend unterdrückt wird, bzw. es noch nicht zu einer Sulfonierung kommt. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der zum Auflösen verwendeten Schwefelsäure 94 bis 97 Gew.-%. Die Lösetemperatur wird so niedrig wie möglich gewählt, um ein

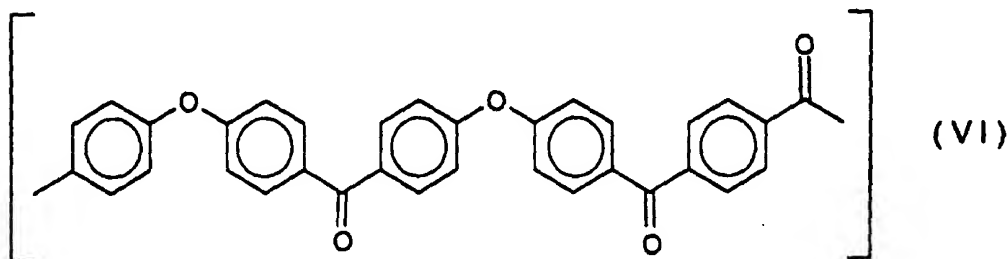
Einsetzen der Sulfonierungsaktion in diesem Stadium weitgehend zu vermeiden. Im allgemeinen liegt die Lösetemperatur zwischen 10 und 80°C, insbesondere zwischen 20 und 70°C, vorzugsweise zwischen 30 bis 60°C.

Insbesondere stehen sämtliche zweiwertigen aromatischen Reste Ar und Ar' des zu sulfonierenden Polymers für Phenylen, vorzugsweise für 1,4-Phenylene.

Bevorzugt werden Homopolymere der allgemeinen Formeln (III), (IV) und (V) eingesetzt, so daß das resultierende, erfindungsgemäße Polyetherketon sulfonierte Einheiten dieser Formeln enthält. Das beschriebene Sulfonierungsverfahren erlaubt unter kontrollierten Bedingungen die Sulfonierung von Polyetherketonen auch an O-Phenylene-CO-Einheiten.



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das zu sulfonierend Polyetherketon ein Copolymer enthaltend mindestens zwei verschiedenen Einheiten der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI).



Für das Homopolymer der Formel (III) werden beispielsweise nach einem Lösevorgang bei maximal 80°C und nach 5 h bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 95 oder 97 Gew.-% Sulfonierungsgrade von weniger als 14 mol-% bezogen auf eine Wiederholeinheit beobachtet.

Für das Homopolymer der Formel (IV) werden z.B. nach einem Lösevorgang bei maximal 80°C und nach 24 h bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 95 oder 97 Gew.-% und bei einer Sulfonierungstemperatur im Bereich von 30 bis 90°C Sulfonierungsgrade von ca. 25 mol-% bezogen auf eine Wiederholeinheit beobachtet.

Für das Homopolymer der Formel (V) wird z.B. nach einem Lösevorgang bei 80°C und nach 24 h bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 95 oder 97 Gew.-% ein Sulfonierungsgrad von 12 mol% bezogen auf eine Wiederholungseinheit beobachtet. Die Sulfonierungstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100°C.

Bevorzugt sind Lösebedingungen, die zu einem Sulfonierungsgrad von maximal 35 mol-% bezogen auf eine Wiederholeinheit führen. Während des Lösevorgangs ist eine

Sulfonierung der Hauptkette weitgehend unterdrückt. Untersuchungen haben gezeigt, daß während des Lösevorgangs kein Abbau eintritt.

Als sulfonierendes Agens, das zur Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration und zur Sulfonierung dient, werden vorzugsweise Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxid eingesetzt.

In Abhängigkeit von dem Verhältnis der O-Phenylen-O-Einheiten zu den O-Phenylen-CO-Einheiten zu den CO-Phenylen-CO-Einheiten und in Abhängigkeit von der Abfolge dieser Einheiten entlang der Polymerhauptkette ändert sich das Sulfonierungsverhalten der Polyetherketone. Änderungen im Elektronenhaushalt der Phenylenringe beeinflussen direkt deren Sulfonierungsverhalten. Aber auch Nebenreaktionen werden durch Änderungen im Elektronenhaushalt der Phenylenringe beeinflusst: Die Kombination der Reaktionsparameter, der Schwefelsäurekonzentration, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer, bestimmt in welchem Maße O-Phenylen-O-Einheiten und O-Phenylen-CO-Einheiten sulfoniert werden und in welchem Maß Vernetzung über Sulfongruppen oder Hauptkettenabbau auftreten.

Für jedes Polyetherketon sind daher andere Kombinationen der Reaktionsparameter ideal, um einerseits einen hohen Anteil an sulfonierten O-Phenylen-CO-Einheiten zu erhalten und um andererseits Vernetzungsreaktionen und Kettenabbau auf einem möglichst geringen Niveau zu halten. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß man die geeignete Parameterkombination auswählt, um in diesem Sinne einen möglichst günstigen Verlauf der Sulfonierungsreaktion zu gewährleisten.

Im allgemeinen gilt, daß elektronenreiche aromatische Strukturen bevorzugt sulfoniert werden. Sind verschiedene Reaktionsorte für die Sulfonierung vorhanden, d.h. weist das Eduktpolymer verschiedene aromatische Strukturen mit unterschiedlichen Elektronendichten auf, so hängt die Selektivität des Reaktionsortes unter anderem von den jeweiligen Reaktionsparametern (Zeit, Temperatur, Säurekonzentration) ab.

Um einen bevorzugten Sulfonierungsgrad in O-Phenylen-CO-Einheiten zu erreichen, sind je nach Struktur des Eduktpolymers verschiedene Selektivitäten erwünscht. Daher sind abhängig von der Struktur des Eduktpolymers unterschiedliche Kombinationen an Reaktionsparametern besonders bevorzugt.

Die Polyetherketone werden dazu entsprechend des Elektronenreichtums ihrer aromatischen Strukturen unterteilt.

O-Phenylen-O-Einheiten sind elektronenreicher und daher leichter zu sulfonieren als O-Phenylen-CO-Einheiten, während O-Phenylen-CO-Einheiten wiederum leichter sulfonierbar sind als CO-Phenylen-CO-Einheiten.

Als Maß für die Sulfonierbarkeit (S) eines Polyetherketons gilt:

$$S = 4 \text{ EE} + \text{EK} - \text{KK}$$

wobei

S= Maßzahl für die Sulfonierbarkeit

EE= prozentualer Anteil der O-Phenylen-O-Einheiten

EK= prozentualer Anteil der O-Phenylen-CO-Einheiten

KK= prozentualer Anteil der CO-Phenylen-CO-Einheiten an den aromatischen Strukturen im Polymer.

Damit gilt:

$$\text{EE} + \text{EK} + \text{KK} = 100\%$$

Für die Auswahl der bevorzugten Kombinationen von Reaktionsparametern muß ebenfalls das Verhältnis V berücksichtigt werden:

$$V = \text{EK} / \text{EE}$$

Allgemein kann man davon ausgehen, daß

1. je höher V ist, desto drastischere Reaktionsbedingungen sind notwendig, um einen hohen Anteil an sulfonierten O-Phenylen-CO-Einheiten zu erhalten;
2. je geringer die Sulfonierbarkeit S, desto längere Zeiten und/oder härtere Reaktionsbedingungen sind notwendig, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen;
3. je härter die Reaktionsbedingungen und je länger die Reaktionszeiten, desto mehr Nebenreaktionen treten auf.

Unterteilt man die zu sulfonierenden Polymere nach dem oben aufgeführten Schema, so ergibt sich folgende Einteilung: Polymere mit $S > 150\%$ gelten als leicht sulfonierbar, Polymere mit $150\% > S > 80\%$ sind mäßig sulfonierbar und Polymere mit $S < 80\%$ werden als schwer sulfonierbar eingestuft.

Berücksichtigt man diese Punkte, so zeigt sich, daß bestimmte Kombinationen an Reaktionsparametern besonders geeignet sind, die gewünschten Sulfonierungsprodukte herzustellen. Andere Kombinationen führen nicht zu den gewünschten Produkten. Die Beispiele in den Tabellen verdeutlichen diese Abhängigkeit.

Betrachtet man beispielsweise ein mäßig sulfonierbares Polyetherketon der Formel (III) (Tabelle 1), so zeigt sich, daß der Anteil der sulfonierten O-Phenylen-CO-Einheiten bei gleichbleibender Temperatur mit zunehmender Reaktionszeit zunimmt. Hierbei ist es möglich, die Temperatur so einzustellen, daß die Sulfonierung von O-Phenylen-CO-Einheiten in einstellbaren Zeiträumen erfolgt und gleichzeitig eventuelle unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend ausgeschlossen werden. Unterhalb einer gewissen Temperaturschwelle (60°C) beobachtet man jedoch auch bei längeren Reaktionszeiten keine oder nur eine minimale Sulfonierung der Ether-Keton-Einheiten.

Das gleiche gilt für die Reaktionskonzentration der Schwefelsäure. So wird bei einer Schwefelsäurekonzentration von $\leq 90\%$ Gew.%, auch bei entsprechend langen

Reaktionszeiten, keine Sulfonierung der O-Phenylen-CO-Einheiten beobachtet.

Bei einer Säurekonzentration von $>90 \leq 99$ Gew.% beobachtet man dagegen schon bei mäßigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten eine merkliche Sulfonierung, die mit zunehmender Reaktionszeit, unter Beibehaltung der Temperatur, noch gesteigert werden kann.

Durch eine geeignete Kombination der Reaktionsparameter gelangt man mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens unter milden Bedingungen zu Polymeren mit einer hohen Sulfonierung der Ether-Keton-Einheiten (1 bis 50 %), wobei störende Nebenreaktion weitgehend unterdrückt werden. Durch eine geeignete Kombination der Reaktionsparameter gelangt man mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens unter härteren Bedingungen zu Polymeren mit einer hohen Sulfonierung der Ether-Keton-Einheiten (1 bis 100 %).

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen sulfonierten Polymere wird die Konzentration der Schwefelsäure nach dem Lösevorgang, z.B. durch Zugabe von Oleum, erhöht bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0,01 bis 15 Gew.-% SO_3 beträgt, insbesondere bis die Schwefelsäurekonzentration 98,5 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0,01 bis 5 Gew.-% SO_3 beträgt, vorzugsweise bis die Schwefelsäurekonzentration 98,5 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0,01 bis 1 Gew.-% SO_3 beträgt.

Die Reaktionstemperatur bei der eigentlichen Sulfonierung kann höher oder auch niedriger liegen als beim Löseprozeß. Im allgemeinen sulfoniert man bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C, insbesondere 30 bis 95°C, besonders bevorzugt 50 bis 90°C. Sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirken eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads des Polymers. Insbesondere beträgt die Temperatur der Lösung nach Zugabe des sulfonierenden Agens mindestens 30°C. Typische Reaktionszeiten liegen im Bereich von 45 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise 1 und 8 Stunden, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 4 Stunden.

Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist, wird die Reaktion abgebrochen und das Polymer z.B. im wässrigen Milieu ausgefällt, isoliert und getrocknet.

Untersuchungen haben gezeigt, daß während der Sulfonierungsreaktion nur in geringem Maße ein Abbau der Polymerhauptkette eintritt. Gegebenenfalls vorhandene CO-Phenylen-CO-Einheiten des eingesetzten aromatischen Polyetherketons werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht sulfoniert.

Der Vorteil der sulfonierten O-Phenylen-CO-Einheiten im Vergleich zu sulfonierten O-Phenylen-O-Einheiten in herkömmlichen Polymeren liegt unter anderem in der besseren hydrolytischen Stabilität der SO_3H - bzw. der SO_3M -Gruppen. In wässriger Umgebung und bei erhöhten Temperaturen kann Desulfonierung der sulfonierten Polyetherketone auftreten. Es ist bekannt, daß das Maß der hydrolytischen Desulfonierung von dem Elektronenreichtum der aromatischen Ringe abhängt. Beim Einsatz von sulfonierten Polymeren im wässrigen Medium ist es unabdingbar, daß die Eigenschaften des sulfonierten Polymers konstant bleiben. Bei solchen Anwendungen ist es daher vorteilhaft ein sulfoniertes Polyetherketon zu verwenden, das Desulfonierung nicht oder nur zu einem geringem Umfang zuläßt. Ein Polymer, dessen Sulfonsäuregruppen zu einem möglichst hohem Grade an O-Phenylen-CO-Einheiten lokalisiert sind, ist demnach in solchen Fällen insbesondere geeignet. Die Sulfonsäuregruppen (SO_3H) können nach der Sulfonierung mit den bekannten Verfahren in ihre Salzform (SO_3M) überführt werden.

Das beschriebene Verfahren ergibt Sulfonierungsprodukte, die sich ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad in herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. NMP oder DMSO, lösen lassen. Die auf diese Weise hergestellten Polymerelektrolytlösungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 1 Gew. % Polyetherketone der Formel (II) und als Hauptbestandteil aprotische dipolare Lösemittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO).

Je nach weiterem Verwendungszweck der Polymerelektrolytlösung kann diese

gegebenenfalls ein weiteres unsulfoniertes Polymer oder auch geringe Anteile von Hilfsstoffen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolytlösungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, zum Beispiel für die Nano-, Ultra- oder Mikrofiltration sowie zur Herstellung von dichten Filmen mit einer Dicke im Bereich von 5 μm bis 1 mm.

Eine besonders wichtige Rolle kommt den erfindungsgemäßen Polymerelektrolytlösungen bei der Herstellung eines besonders intensiven Kontaktes zwischen zwei Polymerelektrolytoberflächen zu. Eine poröse oder raue Oberfläche kann so z.B. nach Kontaktieren der Lösung mit einem Fällungsmittel erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere sowie Polymerelektrolytlösungen oder Polymerfilme enthaltend diese Polymere eignen sich insbesondere zur Verwendung in elektrochemischen Zellen, beispielsweise Brennstoffzellen oder Wasserelektrolysezellen.

Beispiele:

In einer Vierhals-Rührapparatur mit Tropftrichter und Ölbad wurde 96%ige konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt und verschiedene Polyetherketone der allgemeinen Formel (I) gelöst. Danach wurde Oleum (Gehalt 20 Gew.-% SO_3) zutitriert, bis ein sulfonierendes Gemisch erreicht wurde mit Schwefelsäurekonzentrationen von 98,5 bis 100 Gew.-% oder Oleumkonzentrationen von 0,1 bis 0,7 Gew.-% SO_3 . Anschließend wurden die Mischung auf Reaktionstemperatur gebracht, um eine optimale und kontrollierte Sulfonierung zu gewährleisten. Nach Erreichen des gewünschten Sulfonierungsgrades wurde die Reaktion gestoppt und das Produkt

isoliert. Die Charakterisierung des Produktes erfolgt mittels Viskosimetrie, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

Die Versuche in Tabelle 1 wurden mit einem Homopolymeren der allgemeinen Formel (III) durchgeführt. Die Versuche in Tabelle 2 wurden mit einem Homopolymeren der allgemeinen Formel (IV) durchgeführt. Polymere der Formel (III) besitzen einen S-Wert von 125 % und sind daher als mäßig sulfonierbar einzustufen, die der Formel (IV) besitzen einen S-Wert von 180 % und gelten erfindungsgemäß als leicht sulfonierbar.

Beispiele, die einen Sulfonierungsgrad der O-Phenylen-CO-Einheiten (SEK bezogen auf eine Wiederholungseinheit in mol%) von Null aufweisen sind als Vergleichsbeispiele anzusehen.

In den Tabellen werden folgende Abkürzungen benutzt:

NR	Versuchsnummer
LT	Lösetemperatur in °C
LZ	Lösezeit in Minuten
PK	Polymerkonzentration in Gew.-%
RK	Reaktionskonzentration von Oleum in Gew.-% SO_3
RC	Reaktionskonzentration von Schwefelsäure in Gew.-% H_2SO_4
RT	Reaktionstemperatur in °C (Sulfonierungstemperatur)
RZ	Reaktionszeit in Minuten
SG	Sulfonierungsgrad in mol-% bezogen auf eine Wiederholungseinheit
SEE	Sulfonierungsgrad der O-Phenylen-O-Einheiten in mol-% bezogen auf eine Wiederholungseinheit
SEK	Sulfonierungsgrad der O-Phenylen-CO-Einheiten in mol-% bezogen auf eine Wiederholungseinheit
IV	inhärente Viskosität in dl/g (gemessen in konz. H_2SO_4 bei 25 °C)

Tabelle 1:

Homopolymer der Formel (III)

Nr.	PK	LT	LZ	RC	RT	RZ	SG	SEE	SEK	IV
1	6,7	60	60	98,5	80	0	32,3	31,0	1,3	0,86
2	6,7	60	60	98,5	80	30	53,1	47,8	5,3	0,84
3	6,7	60	60	98,5	80	60	71	62,9	8,1	0,84
4	6,7	60	60	98,5	80	90	82,7	73,4	9,3	0,80
5	6,7	60	60	98,5	80	120	88,5	49,3	9,2	0,80
6	6,7	60	60	98,5	80	150	94,0	83,9	10,1	0,76
7	6,7	60	60	98,5	80	210	100,6	90,0	10,6	0,73
8	6,7	60	60	98,5	80	240	102,1	92,1	10,0	0,72
9	6,7	60	60	98,5	60	0	29,0	29,0	0	0,87
10	6,7	60	60	98,5	60	30	33,7	33,7	0	0,87
11	6,7	60	60	98,5	60	60	38,8	38,8	0	0,86
12	6,7	60	60	98,5	60	90	42,3	42,3	0	0,84
13	6,7	60	60	98,5	60	120	44,9	44,9	0	0,81
14	6,7	60	60	98,5	60	150	48,2	48,2	0	0,79
15	6,7	60	60	98,5	60	210	53,1	53,1	0	0,77
16	6,7	60	60	98,5	60	240	55,8	54,8	1,0	0,72
17	6,7	60	60	98,5	90	0	20,5	20,5	0	0,83
18	6,7	60	60	98,5	90	30	33,1	30,8	2,3	0,82
19	6,7	60	60	98,5	90	60	48,0	43,2	4,8	0,79
20	6,7	60	60	98,5	90	90	58,4	51,6	6,8	0,74
21	6,7	60	60	98,5	90	120	66,7	58,1	8,6	0,70
22	6,7	60	60	98,5	90	150	74,6	65,0	9,6	0,65
23	6,7	60	60	98,5	90	210	85,7	73,9	11,8	0,61
24	6,7	60	60	98,5	90	240	90,0	77,0	13,0	0,59
25	6,7	60	60	98,5	100	0	19,5	19,5	0	0,80
26	6,7	60	60	98,5	100	30	43,4	39,1	4,3	0,78
27	6,7	60	60	98,5	100	60	74,3	64,7	9,6	0,74

28	6,7	60	60	98,5	100	90	87,7	72,8	14,9	0,71
29	6,7	60	60	98,5	100	120	96,5	83,0	13,5	0,68
30	6,7	60	60	98,5	100	150	103,2	86,7	16,5	0,63
31	6,7	60	60	98,5	100	210	11,8	93,5	18,3	0,59
32	6,7	60	60	98,5	100	240	115,2	95,3	19,9	0,55
33	6,7	60	60	90,0	80	0	37,7	37,7	0	0,86
34	6,7	60	60	90,0	80	30	38,2	38,2	0	0,86
35	6,7	60	60	90,0	80	60	38,7	38,7	0	0,83
36	6,7	60	60	90,0	80	90	39,2	39,2	0	0,82
37	6,7	60	60	90,0	80	120	39,7	39,7	0	0,81
38	6,7	60	60	90,0	80	150	41,6	41,6	0	0,79
39	6,7	60	60	90,0	80	210	44,3	44,3	0	0,76
40	6,7	60	60	90,0	80	240	45,7	45,7	0	0,75
41	6,7	60	60	99,0	80	0	30,4	29,4	1,0	0,85
42	6,7	60	60	99,0	80	30	48,2	43,3	4,9	0,84
43	6,7	60	60	99,0	80	60	68,3	59,9	8,4	0,81
44	6,7	60	60	99,0	80	90	82,0	73,9	8,1	0,79
45	6,7	60	60	99,0	80	120	88,9	76,1	12,8	0,77
46	6,7	60	60	99,0	80	150	93,9	83,0	10,9	0,73
47	6,7	60	60	99,0	80	210	99,5	84,6	14,9	0,70
48	6,7	60	60	99,0	80	240	101,8	86,5	15,3	0,68
49	6,7	60	60	95,2	80	0	25,4	25,4	0	0,85
50	6,7	60	60	95,2	80	30	29,4	29,4	0	0,85
51	6,7	60	60	95,2	80	60	32,8	32,8	0	0,85
52	6,7	60	60	95,2	80	90	35,4	35,4	0	0,84
53	6,7	60	60	95,2	80	120	38,2	38,2	0	0,84
54	6,7	60	60	95,2	80	150	41,0	41	0	0,80
55	6,7	60	60	95,2	80	210	45,1	46,1	0	0,78
56	6,7	60	60	95,2	80	240	48,4	48,4	0	0,76

Tabelle 2:

Homopolymer der Formel (IV)

Nr.	PK	LT	LZ	RC	RT	RZ	SG	SEE	SEK	IV
1	6,7	60	60	95	60	0	27,2	27,2	0	0,93
2	6,7	60	60	95	60	30	32,4	32,4	0	0,93
3	6,7	60	60	95	60	60	35,7	35,7	0	0,92
4	6,7	60	60	95	60	90	39,1	39,1	0	0,90
5	6,7	60	60	95	60	120	42,5	42,5	0	0,87
6	6,7	60	60	95	60	180	49,3	49,3	0	0,86
7	6,7	60	60	95	60	240	54,8	54,0	0,8	0,86
8	6,7	60	60	95	60	300	59,1	58,1	1,0	0,85
9	6,7	60	60	95	60	360	63,6	62,5	1,1	0,85
10	6,7	60	60	97	70	0	34,3	33,0	1,3	0,88
11	6,7	60	60	97	70	30	59,7	53,2	6,5	0,87
12	6,7	60	60	97	70	60	72,1	63,8	8,3	0,86
13	6,7	60	60	97	70	90	82,2	72,7	9,5	0,84
14	6,7	60	60	97	70	120	89,4	79,9	9,5	0,82
15	6,7	60	60	97	70	150	101,5	89,3	12,2	0,79
16	6,7	60	60	97	70	180	110,2	96,2	14,0	0,75
17	6,7	60	60	97	70	240	116,3	100	16,3	0,74
18	6,7	60	60	97	70	300	122,7	100	22,7	0,73
19	6,7	60	60	98	90	0	31,2	29,1	1,1	0,84
20	6,7	60	60	98	90	30	103,9	89,5	14,4	0,80
21	6,7	60	60	98	90	60	119,8	97,8	22,0	0,78
22	6,7	60	60	98	90	90	128,5	100	28,5	0,72
23	6,7	60	60	98	90	120	140,2	100	40,2	0,70
24	6,7	60	60	98	90	150	145,2	100	45,2	0,68
25	6,7	60	60	98	90	225	148,7	100	48,7	0,65
26	6,7	60	60	98	60	0	32,5	31,7	0,8	0,87
27	6,7	60	60	98	60	30	55,4	49,9	5,5	0,87

Nr.	PK	LT	LZ	RC	RT	RZ	SG	SEE	SEK	IV
28	6,7	60	60	98	60	60	68,1	60,5	7,6	0,86
29	6,7	60	60	98	60	90	79,5	72,6	6,9	0,84
30	6,7	60	60	98	60	120	89,2	80,8	8,4	0,83
31	6,7	60	60	98	60	150	96,5	86,5	10,0	0,78
32	6,7	60	60	98	60	180	102,1	93,9	8,2	0,75
33	6,7	60	60	98	60	240	110,6	96,5	14,1	0,72
34	6,7	60	60	98	60	300	121,8	100	21,8	0,70
35	6,7	60	60	95	90	0	35,5	35,5	0	0,85
36	6,7	60	60	95	90	30	58,2	50,1	8,1	0,85
37	6,7	60	60	95	90	60	82,3	73,4	8,9	0,84
38	6,7	60	60	95	90	90	95,7	86,5	9,2	0,81
39	6,7	60	60	95	90	120	105,1	97,6	7,5	0,79
40	6,7	60	60	95	90	150	115,3	98,5	16,8	0,76
41	6,7	60	60	95	90	180	120,7	100	20,7	0,76
42	6,7	60	60	95	90	240	132,4	100	32,4	0,73
43	6,7	60	60	95	90	300	135,8	100	35,8	0,72

Tabell 3:

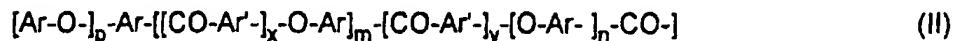
Homopolymere der Formel (V)

NR	PK	LT	LZ	RK	RT	RZ	SEE	SEK	SG	IV
1	6,7	50	60	0,4	60	0	0	2,3	2,3	0,92
2	6,7	50	60	0,4	60	30	0	8,7	8,7	0,91
3	6,7	50	60	0,4	60	60	0	14,0	14,0	0,88
4	6,7	50	60	0,4	60	90	0	17,2	17,2	0,84
5	6,7	50	60	0,4	60	120	0	20,2	20,2	0,85
6	6,7	50	60	0,4	60	150	0	23,5	23,5	0,81
7	6,7	50	60	0,7	50	0	0	3,7	3,7	1,00
8	6,7	50	60	0,7	50	30	0	7,0	7,0	0,97
9	6,7	50	60	0,7	50	60	0	11,1	11,1	0,92
10	6,7	50	60	0,7	50	120	0	17,8	17,8	0,90
11	6,7	50	60	0,7	50	180	0	22,1	22,1	0,88
12	6,7	50	60	0,7	50	240	0	26,0	26,0	0,85
13	6,7	50	60	0,7	50	360	0	31,5	31,5	0,82
14	6,7	50	60	0,7	50	460	0	38,2	38,2	0,75
15	6,7	50	60	0,7	50	525	0	41,0	41,0	0,73
16	6,7	50	60	0,7	70	0	0	2,7	2,7	0,95
17	6,7	50	60	0,7	70	60	0	40,2	40,2	0,78
18	6,7	50	60	0,7	70	120	0	62,3	62,3	0,72
19	6,7	50	60	0,7	70	180	0	75,2	75,2	0,61
20	6,7	50	60	0,7	70	240	0	84,2	84,2	0,59
21	6,7	50	60	0,7	70	320	0	92,0	92,0	0,56
22	6,7	50	60	0,1	50	0	0	1,2	1,2	1,03
23	6,7	50	60	0,1	50	60	0	2,1	2,1	0,98
24	6,7	50	60	0,1	50	120	0	4,1	4,1	0,93
25	6,7	50	60	0,1	50	180	0	5,7	5,7	0,90

NR	PK	LT	LZ	RK	RT	RZ	SEE	SEK	SG	IV
26	6,7	50	60	0,1	50	240	0	7,3	7,3	0,88
27	6,7	50	60	0,1	50	300	0	9,1	9,1	0,89
28	6,7	50	60	0,1	50	435	0	12,9	12,9	0,85
29	6,7	50	60	0,1	70	0	0	2,5	2,5	0,90
30	6,7	50	60	0,1	70	30	0	14,9	14,9	0,88
31	6,7	50	60	0,1	70	60	0	17,7	17,7	0,86
32	6,7	50	60	0,1	70	120	0	21,2	21,2	0,83
33	6,7	50	60	0,1	70	180	0	23,4	23,4	0,78
34	6,7	50	60	0,1	70	330	0	31,9	31,9	0,73
35	6,7	50	60	0,1	70	390	0	35,2	35,2	0,71

Patentansprüche:

1. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel (II)



bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M -Gruppe substituiert sind und hierbei sulfonierte und unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten sowie sulfonierte und unsulfonierte O-Phenylen-O-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen können,

und wobei Ar, Ar', M, x, n, m, y und p folgende Bedeutung haben:

Ar steht für einen Phenylenring mit p- und/oder m-Bindungen,

Ar' steht für eine Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,

x, n und m sind unabhängig voneinander 0 oder 1,

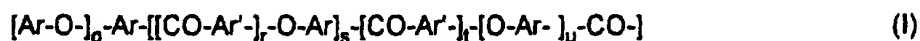
y ist 0, 1, 2 oder 3,

p ist 1, 2, 3 oder 4

M steht, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR_4 , mit $\text{R} = \text{H}$, C_1 - C_4 -Alkyl-, oder ein Metall, bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe.

2. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten der Formel (III) enthält.

3. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten der Formel (IV) enthält.
4. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten der Formel (V) enthält.
5. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei Einheiten der Formel (II), (III), (IV), (V) oder (VI) enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines sulfonierten Polyetherketons bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M -Gruppe substituiert sind, durch Lösen eines Polyetherketons der allgemeinen Formel (I)



wobei Ar, Ar', q, r, s, t und u die folgende Bedeutung besitzen:

Ar ist ein Phenylenring mit p- und/oder m-Bindungen,

Ar' ist eine Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,

r, u und s sind unabhängig voneinander 0 oder 1,

t ist 0, 1, 2 oder 3 und

q ist 1, 2, 3 oder 4

in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-%, Versetzen der erhaltenen Lösung bei einer geeigneten Temperatur mit einem sulfonierenden Agens und Aufarbeitung des so erhaltenen Reaktionsansatzes sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad der O-Phenylen-CO-Einheiten erreicht ist und gegebenenfalls Überführung der Sulfonsäuregruppen in ihre Salzform.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösetemperatur im Bereich von 10 bis 80 °C liegt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonierungstemperatur im Bereich von 10 bis 100°C liegt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach Zugabe des sulfonierenden Agens die Temperatur der Lösung mindestens 30°C beträgt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsagens Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Schwefeltrioxid oder Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schwefelsäure gelöste Polyetherketon mit Oleum versetzt, bis die Schwefelsäure-Konzentration 98 bis 100 Gew.-% oder die Oleumkonzentration 0,01 bis 15 Gew.-% SO₃ beträgt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ar' für Phenylen steht.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Polyetherketon einsetzt, das ein Copolymer darstellt, das aus mindestens zwei unterschiedlichen Einheiten der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) aufgebaut ist.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen verschiedener aromatischer Polyetherketone einsetzt, bei denen mindestens eines aus Einheiten der Formeln (III), (IV), (V) oder (VI) aufgebaut ist.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Polyetherketon einsetzt, dessen nicht sulfonierbare Einheiten CO-Phenylen-CO-Einheiten sind.
16. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherketon die allgemeine Formel (III) hat, in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% bei maximal 80°C gelöst wird und in Schwefelsäure von 95 bis 99 Gew.-% bei Temperaturen von 10 bis 80°C sulfoniert wird.
17. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherketon die allgemeine Formel (IV) hat, in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% bei maximal 80°C gelöst wird und in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% bei Temperaturen von 30 bis 90°C sulfoniert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherketon die allgemeine Formel (V) hat, in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% bei maximal 80°C gelöst wird und bei Temperaturen von 50 bis 100°C sulfoniert wird.
19. Verfahren zur Herstellung eines sulfonierten Polyetherketons durch Lösen des Polyetherketons in Schwefelsäure von 94 bis 97% Gew.-%, Sulfonieren des Polyetherketons in Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder Mischungen hieraus und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist,

dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M -Gruppe substituiert sind.

20. Polymerelektrolytlösung enthaltend ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
21. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu mindestens 1 Gew.-% Polyetherketone der Formeln (II), (III), (IV), (V) und/oder (VI) enthält.
22. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hauptbestandteil eins oder mehrere aprotische dipolare Lösemittel enthält.
23. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein weiteres, gegebenenfalls unsulfoniertes Polymer und gegebenenfalls geringe Anteile von Hilfsstoffen enthält.
24. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23 zur Herstellung von asymmetrischen Membranen.
25. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23 zur Herstellung von dichten Filmen.
26. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23 zur Erreichung eines besonders intensiven Kontaktes zwischen zwei Polymerelektrolytoberflächen.
27. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23 zur Erreichung einer porösen oder rauen Oberfläche nach Kontaktieren der Lösung mit einem Fällungsmittel.

28. Verwendung in s Polymers nach mind stens ein m der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung einer Polymerelektrolytlösung und/oder zur Herstellung eines Polymerfilms.
29. Verwendung eines Polymers nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder 28 in elektrochemischen Zellen, z.B. Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen.
30. Filme mit einer Dicke von 5 μm bis 1 mm, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Polymerelektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G65/48 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 575 807 (HOECHST) 29 December 1993 see page 6, line 38 - line 50; claims 4-14 see page 4, line 35 - line 45 see page 6, line 25 - line 38	1-30
Y	see page 4, line 1-8 ---	6-19
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-013709 XP002003196 & JP,A,63 291 920 (SUMITOMO) see abstract ---	1-5, 20-30
Y	EP,A,0 041 780 (ICI) 16 December 1981 see page 1, line 18 - line 21 ---	6-19
Y	EP,A,0 008 895 (ICI) 19 March 1980 see page 1, line 25 - line 30 -----	6-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1996

Date of mailing of the international search report

11. 07. 96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Devriese, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 96/01177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-575807	29-12-93	CA-A- 2098159 JP-A- 6049202 US-A- 5362836	12-12-93 22-02-94 08-11-94
EP-A-41780	16-12-81	JP-C- 1593051 JP-B- 2016335 JP-A- 57025328 US-A- 4419486	14-12-90 16-04-90 10-02-82 06-12-83
EP-A-8895	19-03-80	EP-A, B 0008894 EP-A, B 0029633 JP-C- 1512209 JP-A- 55036296 JP-B- 63051174 JP-C- 1390886 JP-A- 55048222 JP-B- 61036781 JP-C- 1650209 JP-B- 3012094 JP-A- 62089730 JP-C- 1584173 JP-A- 59074128 JP-B- 62028169 JP-C- 1594860 JP-B- 2017571 JP-A- 61043630 SE-A- 7808919 US-A- 4273903 US-A- 4268650	19-03-80 03-06-81 09-08-89 13-03-80 13-10-88 23-07-87 05-04-80 20-08-86 30-03-92 19-02-91 24-04-87 22-10-90 26-04-84 18-06-87 27-12-90 20-04-90 03-03-86 25-02-79 16-06-81 19-05-81

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G65/48 H01M10/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 575 807 (HOECHST) 29.Dezember 1993 siehe Seite 6, Zeile 38 - Zeile 50; Ansprüche 4-14	1-30
Y	--- siehe Seite 4, Zeile 35 - Zeile 45 siehe Seite 6, Zeile 25 - Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1-8	6-19
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-013709 XP002003196 & JP,A,63 291 920 (SUMITOMO) siehe Zusammenfassung	1-5, 20-30
Y	--- EP,A,0 041 780 (ICI) 16.Dezember 1981 siehe Seite 1, Zeile 18 - Zeile 21 --- -/-	6-19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 07. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devriese, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01177

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 008 895 (ICI) 19.März 1980 siehe Seite 1, Zeile 25 - Zeile 30 -----	6-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-575807	29-12-93	CA-A- 2098159	12-12-93
		JP-A- 6049202	22-02-94
		US-A- 5362836	08-11-94

EP-A-41780	16-12-81	JP-C- 1593051	14-12-90
		JP-B- 2016335	16-04-90
		JP-A- 57025328	10-02-82
		US-A- 4419486	06-12-83

EP-A-8895	19-03-80	EP-A,B 0008894	19-03-80
		EP-A,B 0029633	03-06-81
		JP-C- 1512209	09-08-89
		JP-A- 55036296	13-03-80
		JP-B- 63051174	13-10-88
		JP-C- 1390886	23-07-87
		JP-A- 55048222	05-04-80
		JP-B- 61036781	20-08-86
		JP-C- 1650209	30-03-92
		JP-B- 3012094	19-02-91
		JP-A- 62089730	24-04-87
		JP-C- 1584173	22-10-90
		JP-A- 59074128	26-04-84
		JP-B- 62028169	18-06-87
		JP-C- 1594860	27-12-90
		JP-B- 2017571	20-04-90
		JP-A- 61043630	03-03-86
		SE-A- 7808919	25-02-79
		US-A- 4273903	16-06-81
		US-A- 4268650	19-05-81
